

10. Смирнов М.Б., Мелихов В.А., Ванюкова Н.А. Влияние температуры и концентрации растворов на положение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C фракций насыщенных углеводородов, образующих аддукт с карбамидом // Нефтехимия. – 2007. – Т. 4. – № 1. – С. 26–34.
11. Cookson D., Smith B. Determination of the structures and abundances of alkanes and olefins in Fischer-Tropsch products using ^{13}C and ^1H n.m.r. methods // Fuel. – 1989. – V. 68. – № 6. – P. 776–781.
12. Кейтс М. Техника липидологии – М.: Мир, 1985. – 320 с.
13. Gobe V., Lteemee L., Ambles A. Structure elucidation of soil macromolecular lipids by preparative pyrolysis and thermochemolysis // Org. Geochem. – 2000. – V. 31. – № 5. – P. 409–419.
14. Скачкова Е.Г. Методика определения эфирного числа // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1977. – №. 8. – С. 37–38.
15. Усков С.И., Рокосова Н.Н., Рокосов Ю.В., Бодое Н.В. Моделирование процессов образования керогена с использованием фосфолипидов липосом // Геохимия. – 2001. – № 8. – С. 887–896.
16. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.
17. Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д. Функциональный анализ азотистых оснований и амидов и групповой анализ азотистых соединений нефти // В сб.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Отв. ред. Г.Д. Гальперн. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 141–169.
18. Golushkova E.B., Sagachenko T.A. Nitrogen compounds of free lipids in recent sediments of continental type // Progress in Mining and Oilfield Chemistry. – 2007. – V. 7. – P. 269–277.
19. Гальперн Г.Д., Гирина Г.П., Лукьяница В.Г. Иодатометрическое потенциометрическое определение сульфидной серы // В сб.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Отв. ред. Г.Д. Гальперн. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 58–74.
20. Kok M.D., Schouten S., Sinninghe Damst J.S. Formation of insoluble, nonhydrolyzable, sulfur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulfur species into algal carbohydrates // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2000. – V. 64. – № 15. – P. 2689–2699.
21. Werne J.P., Hollander D.J., Behrens A., Schaeffer P., Albrecht P., Sinninghe Damste J.S. Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter: a precursor-product relationship in Holocene sediments of the anoxic Cariaco Basin, Venezuela // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2000. – № 10. – P. 1741–1751.

Поступила 19.02.2009 г.

УДК 547.+552.578

АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НАФТИДОНАСЫЩЕННОГО ПЕСЧАНИКА (ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ)

Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, С.С. Яновская

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Изучено распределение и структурно-групповой состав азоторганических соединений нафтидонасыщенного песчаника Буур-Оленекской площади Восточно-Сибирской платформы. Показано, что азотистые соединения битумоида песчаника по набору соединений, составу и структурным особенностям приближены к нефтям. Это говорит о том, что органическое вещество песчаника претерпело глубокое преобразование на стадиях диагенеза и катагенеза.

Ключевые слова:

Азоторганические соединения, органическое вещество, песчаник, состав, распределение.

Введение

В последнее время прогноз нефтеносности недр и качества углеводородного сырья неразрывно связаны с обобщением результатов изучения химической структуры органического вещества (ОВ) различных природных объектов [1–3]. Особое внимание уделяется нефтегенерационным породам востока Сибирской платформы, которые в оптимальных термобарических условиях могут быть очагами нафтидообразования [4].

В работе обобщены данные о распределении и составе азотистых соединений (АС) в ОВ нафтидонасыщенного песчаника, отобранного с Буур-Оленекской площади Восточно-Сибирской платформы.

Экспериментальная часть

Битумоид экстрагировали этанол-хлороформной смесью по методике [5].

Элементный и функциональный анализ образцов, выделение и фракционирование низкомолекулярных АС проводили согласно методикам, приведенным в [1, 6].

Битумоид, после выделения из него низкомолекулярных АС, подвергали гель-хроматографическому разделению на сшитом полистирольном геле марки СДВ – $n \cdot 10^3$. Элюирование осуществляли бензолом со скоростью 1 $\text{см}^3/\text{мин}$. Отбирали фракции объемом 5 см^3 .

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «NICOLET 5700» в области

4000...400 см^{-1} . Образцы из их растворов в CCl_4 наносили в виде пленки на пластинки из KBr.

Масс-спектральный анализ образцов проводили на приборе MX-1320 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии электронов 70 эВ. Оптимальную температуру испарения образца (скорость нагрева 7 град/мин.) определяли по величине полного ионного тока, при максимальном значении которого регистрировали масс-спектры [7]. Для расчета структурно-группового состава образцов использовали соотношение интенсивности пиков молекулярных и псевдомолекулярных ионов в моноизотопных масс-спектрах [8].

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные, характеризующие свойства битумоида песчаника приведены в табл. 1. Как следует из этих данных, выход битумоида составляет 5,64 мас. %. Гетероорганические соединения песчаника представлены смесью серу-, азот- и кислородсодержащих компонентов. Среди АС присутствуют сильные и слабые основания, и нейтральные вещества. Большую их часть составляют нейтральные ($N_{\text{нейтр.}}=48,3$ отн. %) и слабоосновные компоненты ($N_{\text{сл.осн.}}=41,4$ отн. %). На долю сильных оснований ($N_{\text{осн.}}$) приходится лишь 10,3 отн. %. Данные качественной ИК-спектроскопии подтверждают присутствие АС различного химического типа. В колебательном спектре битумоида наблюдаются полосы поглощения, характерные для производных пиррола (3460 см^{-1}), амидов (3187 и 1646 см^{-1}), а также перегиб в области 1600...1500 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ пиридинового цикла.

Таблица 1. Характеристика битумоида песчаника

Продукт	Выход, мас. %	Содержание в образце, мас. %					
		$S_{\text{общ.}}$	$N_{\text{общ.}}$	$N_{\text{осн.}}$	$N_{\text{сл.осн.}}$	$N_{\text{нейтр.}}$	COOH^-
Битумоид песчаника	5,64	3,97	0,58	0,06	0,24	0,28	1,78

С помощью раствора серной кислоты в уксусной кислоте при соотношении минеральной, органической кислот и воды 25:60:15 (по массе) из ОВ экстрагировали низкомолекулярные АС. Их содержание в битумоиде составляет 0,32 мас. % (табл. 2). В выделенный концентрат переходят только сильные (2,5 отн. %) и слабые (2,3 отн. %) основания ОВ песчаника. Последующее использование раствора серной кислоты в уксусной кислоте при соотношении кислот и воды 25:37,5:37,5 (по массе) позволяет разделить смесь азотистых оснований (АО) на фракции сильно- (K_s) и слабоосновных (K_0) компонентов. По данным качественной ИК-спектроскопии низкомолекулярные сильные основания концентрата K_s представлены структурами, содержащими пиридиновый (перегиб при 1560 см^{-1}) и тиофеновый (полосы в области 1260...1225 см^{-1}) фрагменты, карбоксильную и карбонильную группы (3160 и 1700 см^{-1} , соответственно). Среди слабых

оснований могут присутствовать амиды (поглощение карбонильной группы амидов в области 1700...1600 см^{-1}), азотсодержащие кислоты (поглощение карбонильной группы при 1710 см^{-1}) и тиохинолоны (колебания связи $\text{C}=\text{S}$ при 1120 см^{-1}).

Таблица 2. Характеристика азотсодержащих компонентов битумоида песчаника

Продукт	Выход, мас. %	Содержание в образце, мас. %			
		$N_{\text{общ.}}$	$N_{\text{осн.}}$	$N_{\text{сл.осн.}}$	$N_{\text{нейтр.}}$
Концентрат АС	0,32	2,30	0,47	1,74	отс.
K_s	0,17	0,90	0,88	отс.	отс.
K_0	0,15	3,70	отс.	3,73	отс.
Остаток после экстракции	89,7	0,63	0,06	0,25	0,30

Большая часть АС исследуемого битумоида (97,4 отн. %) не экстрагируется (табл. 2). По данным элементного и функционального анализов они, главным образом, представлены слабоосновными (39,6 отн. %) и нейтральными (47,6 отн. %) компонентами. Незначительную долю составляют сильные основания (9,0 отн. %). Разделение смеси неэкстрагируемых АС было проведено на сшитом полистирольном геле, в результате которого получено 17 фракций (рис.). Основная масса остаточного битумоида элюируется во фракции с 1 по 10 (98 отн. %). Первые четыре фракции (49,7 отн. %), согласно [9], содержат соединения, молекулярная масса которых превышает предел фракционирования используемого сорбента. Поэтому эти фракции не изучали.

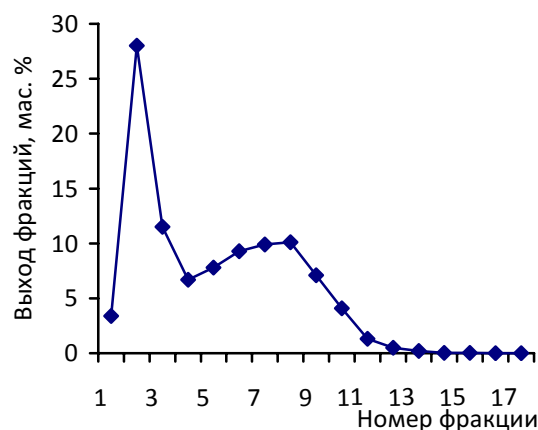


Рисунок. Распределение остаточного битумоида песчаника по гель-хроматографическим фракциям

Для гель-хроматографических фракций с 5 по 17 были получены ИК-спектры. Их анализ показал, что продукты разделения 5-11 и 1-17 имеют одинаковый набор характеристических полос поглощения. На основании этого они были объединены во фракции А и Б. С учетом особенностей фракционирования АС при использовании гель-хроматографии [9] и комплекса полос поглощения, проявляющихся в колебательном спектре (3367, 1630 см^{-1}), можно полагать, что во фракцию А концентрируется основная масса слабоосновных сое-

динений азота остаточного битумоида. Во фракцию Б элюируются нейтральные азотистые вещества (3450 см^{-1}) и слабые основания ($3290, 1657\text{ см}^{-1}$), близкие по свойствам к нейтральным компонентам. Отсутствие в ИК-спектрах гель-хроматографических фракций А и Б перегибов в области $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, характеризующих валентные колебания связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}$ пиридинового цикла, позволяет предположить, что все неэкстрагируемые сильноосновные азотсодержащие компоненты песчаника связаны с высокомолекулярными компонентами системы. К высокомолекулярным компонентам относится также и большая часть нейтральных соединений азота, о чем свидетельствует очень низкий выход фракции Б.

Состав экстрагируемых АС

По данным метода масс-спектрометрии сильные АО концентрата К, представлены тремя типами соединений, состав которых выражается общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{X}$, где $\text{X}=\text{N}, \text{NS}, \text{NO}_2$, а z -степень водородной ненасыщенности (табл. 3). Соединения первого типа преобладают (54,3 отн. %). Их можно отнести к изобарно-гомологическим сериям алкил- и нафтенпроизводных хинолина, азапирена и их бензо- и дибензогомологов. Среди азааренов преобладают бензохинолины (14,7 отн. %), с максимальным содержанием алкилированных структур ($z=17$). АО, содержащие в молекулах азот и серу в гетероароматическом цикле (24,8 отн. %), представлены алкил- и нафтенпроизводными тиофенохинолинов, их бензо- и дибензогомологов. Преобладают тиофенохинолины (11,1 отн. %). Основную массу этих соединений составляют алкил- ($z=15$) и мононафтенпроизводные ($z=17$). Соединения с эмпирической формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{NO}_2$ (20,9 отн. %), обнаруженные среди АО, можно отнести к карбоксилпроизводным хинолина, которые за счет отдаленного к атому азота положения карбоксильной группы в молекуле, проявляют свойства сильных оснований [10]. Эти соединения равномерно распределены по соответствующим сериям, с небольшим преобладанием алкилпроизводных хинолинкарбоновой ($z=13$) и бензохинолинкарбоновой ($z=19$) кислот.

Среди слабоосновных компонентов концентрата К₀ присутствуют соединения с эмпирическими формулами $\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{NO}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{NS}$ и $\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{NO}_2$ (табл. 4). Превалируют соединения первого типа (54,9 отн. %). К ним отнесены изобарно-гомологические серии производных циклических амидов типа хинолонов (30,6 отн. %) и их гидрированных аналогов – лактамов (24,3 отн. %). В составе гетероциклических ароматических амидов идентифицированы хинолоны, бензо-, дибензо- и трибензохинолоны. Основную массу составляют бензохинолоны (15,3 отн. %). Максимум в их распределении приходится на алкил- ($z=17$) и мононафтенпроизводные ($z=19$). Для лактамов протонодифицитность изменяется в широком пределе от 15 до 27. В изобарных сериях этого ряда превалируют со-

единения с $z=15$ и 21. Среди гибридных структур, содержащих в своем составе атомы N и S, присутствуют тиахинолоны, бензо- и дибензотиахинолоны. Характерно максимальное содержание бензогомологов (9,9 отн. %), с преобладанием алкилпроизводных ($z=17$). Азотсодержащие карбоновые кислоты, проявляющие слабоосновные свойства, представлены структурами содержащими хинолиновое, бензо- и дибензохинолиновое ядро. Преобладают бензохинолинкарбоновые кислоты (10,8 отн. %), с максимальным содержанием алкилпроизводных ($z=19$).

Таблица 3. Структурно-групповой состав сильноосновных азотистых соединений концентрата К₀

Тип соединения	z	Молекулярная масса первого члена ряда	Молекулярная масса в максимальном распределении	Кол-во атомов S в алкильном замещении	Содержание отн. суммы идентифицированных соединений, %
$\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{N}$					
Хинолины	11	129	269	10	3,3
	13	169	281	8	4,3
	15	209	293	6	4,0
Бензохинолины	17	179	291	8	5,2
	19	219	289	5	3,9
	21	259	329	5	3,3
	23	299	397	7	2,3
Дибензохинолины	23	229	313	6	5,5
	25	269	367	7	3,0
	27	309	407	7	2,0
Азапирены	21	203	301	7	3,2
	23	243	341	7	4,5
	25	283	409	9	2,5
Бензоазапирены	27	253	365	8	3,3
	29	293	405	8	2,0
	31	333	431	7	1,9
$\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{NS}$					
Тиофенохинолины	15	185	297	8	4,0
	17	225	323	7	4,2
	19	265	363	7	2,9
Бензотиофенохинолины	21	235	333	7	3,9
	23	275	345	5	3,3
	25	315	399	6	1,7
Дибензотиофенохинолины	27	285	369	6	3,3
	29	325	437	8	1,4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{NO}_2$ (кислоты)					
Хинолинкарбоновые кислоты	13	173	285	8	4,0
	15	213	325	8	3,9
	19	223	307	6	4,0
Бензохинолинкарбоновые кислоты	21	263	403	10	2,2
	23	303	429	9	1,4
	25	273	371	7	2,5
Дибензохинолинкарбоновые кислоты	27	313	425	8	1,9
	29	353	479	9	1,0

Таким образом, экстрагируемые АС исследуемого битумоида в равной степени представлены сильными и слабыми основаниями. Среди сильноосновных компонентов идентифицированы структуры, содержащие хинолиновое, бензо- и дибензохи-

нолиновое ядро, с преобладанием алкилпроизводных бензохинолина, тифенохинолина, хинолин- и бензохинолинкарбоновых кислот. Среди слабоосновных компонентов установлено также присутствие би-, три- и тетрациклических ароматических соединений. Доминируют алкилгомологи бензопроизводных хинолонов, тиахинолонов, хинолинкарбоновых кислот. Максимум в распределении экстрагируемых соединений азота приходится, главным образом, на соединения, в алифатических цепях которых содержится от 6 до 10 атомов углерода.

Таблица 4. Структурно-групповой состав слабоосновных азотистых соединений концентрата K_0

Тип соединения	z	Молекулярная масса первого члена ряда	Молекулярная масса в максимуме распределения	Кол-во атомов C в алкильном замещении	Содержание отн. суммы идентифицированных соединений, %
$C_nH_{2n-2}NO$					
Хинолоны	15	225	365	10	4,5
	17	195	307	8	6,3
Бензохинолоны	19	235	333	7	6,3
	21	275	415	10	2,7
Дибензохинолоны	23	245	371	9	3,6
	25	285	411	9	2,7
	27	325	479	11	1,8
Трибензохинолоны	29	295	421	9	2,7
Лактамы	15	197	309	8	6,3
	17	237	377	10	2,7
	19	277	417	10	2,7
	21	247	359	8	4,5
	23	287	427	10	2,7
	25	327	425	7	2,7
	27	297	423	9	2,7
$C_nH_{2n-2}NS$					
Тиахинолоны	15	241	381	10	3,6
	17	211	351	10	4,5
Бензотиахинолоны	19	251	391	10	2,7
	21	291	445	11	2,7
Дибензотиахинолоны	23	261	387	9	3,6
	25	301	455	11	1,8
	27	341	481	10	1,8
$C_nH_{2n-2}NO_2$ (кислоты)					
Хинолинкарбоновые кислоты	15	213	339	9	5,4
	17	253	393	10	3,6
Бензохинолинкарбоновые кислоты	19	223	335	8	5,4
	21	263	403	10	2,7
	23	303	443	10	2,7
Дибензохинолинкарбоновые кислоты	25	273	399	9	2,7
	27	313	453	10	1,8

Состав неэкстрагируемых АС

По результатам масс-спектрометрического анализа неэкстрагируемые слабые основания фракции А представлены алкил- и нафтенпроизводными гетероциклических ароматических амидов, лак-

тамов, тиахинолонов и хинолинкарбоновых кислот (табл. 5). Среди идентифицированных изобарно-гомологических серий доминируют дибензопроизводные – дибензохинолоны (19,9 отн. %), дибензотиахинолоны (18,1 отн. %) и дибензохинолинкарбоновые кислоты (11,5 отн. %). В случае дибензохинолонов максимум в распределении этих соединений по степени водородной ненасыщенности приходится на алкилпроизводные ($z=23$), в случае дибензотиахинолонов и дибензохинолинкарбоновых кислот – на мононафтенпроизводные ($z=25$ и 27, соответственно). Протонодефицитность молекул лактамов меняется от 27 до 31. Максимально содержание соединений $C_nH_{2n-27}NO$.

Таблица 5. Структурно-групповой состав слабоосновных азотистых соединений фракции А

Тип соединения	z	Молекулярная масса первого члена ряда	Молекулярная масса в максимуме распределения	Кол-во атомов C в алкильном замещении	Содержание отн. суммы идентифицированных соединений, %
$C_nH_{2n-2}NO$					
Бензохинолоны	21	275	401	9	8,1
	23	245	385	10	9,3
Дибензохинолоны	25	285	397	8	8,6
	27	325	451	9	2,0
Трибензохинолоны	29	295	407	8	8,1
	31	335	461	9	1,1
	33	375	487	8	0,9
Лактамы	27	297	409	8	7,9
	29	337	463	9	1,3
	31	377	475	7	1,1
$C_nH_{2n-2}NS$					
Бензотиахинолоны	19	251	405	11	6,6
	21	291	417	9	6,8
Дибензотиахинолоны	23	261	387	9	8,2
	25	301	413	8	8,8
	27	341	481	10	1,1
$C_nH_{2n-2}NO_2$ (кислоты)					
Бензохинолинкарбоновые кислоты	21	263	389	9	8,1
	23	303	471	12	0,9
	25	273	483	15	1,1
Дибензохинолинкарбоновые кислоты	27	313	411	7	9,1
	29	353	479	9	1,3

Среди компонентов фракции Б присутствуют нейтральные азотсодержащие соединения с эмпирическими формулами $C_nH_{2n-2}N$, $C_nH_{2n-2}NS$ и $C_nH_{2n-2}NO_2$ и слабые основания с общей формулой $C_nH_{2n-2}NO$ (табл. 6). Нейтральные компоненты преобладают (суммарное содержание 72,6 отн. %). Основную массу нейтральных АС составляют соединения типа $C_nH_{2n-2}N$ (36,7 отн. %). В их составе идентифицированы изобарно-гомологические серии алкил- и нафтенпроизводных карбазола, бензо- и дибензокарбазола. Преобладают бензокарбазолы (15,7 отн. %), с максимальным содержанием их динафтенпроизводных ($z=25$). Среди «ней-

тральных» карбоксилсодержащих АС установлены структуры с индольным, карбазольным и бензокарбазольным фрагментом. Доминируют карбазолкарбоновые кислоты (12,4 отн. %), максимум в их распределении приходится на мононафтенпроизводные ($z=19$). Основную долю структур, содержащих в молекуле атом азота и серы, составляют бензотиофенокарбазолы (6,7 отн. %), с некоторым преобладанием их мононафтенпроизводных ($z=27$).

Слабые основания фракции Б представлены только алкил- и нафтенпроизводными гетероциклическими ароматическими амидами с преобладанием бензохинолонов (16,0 % отн.). Их основную массу составляют моно- ($z=19$) и динафтенпроизводные ($z=21$).

Таблица 6. Структурно-групповой состав нейтральных и слабоосновных азотистых соединений фракции Б

Тип соединения	z	Молекулярная масса первого члена ряда	Молекулярная масса в максимуме распределения	Кол-во атомов С в алкильном замещении	Содержание отн. суммы идентифицируемых соединений, %
$C_nH_{2n-2}N$					
Карбазолы	15	167	293	9	1,7
	17	207	319	8	4,5
	19	247	331	6	6,7
Бензокарбазолы	21	217	315	7	5,0
	23	257	341	6	3,7
	25	297	367	5	7,0
Дибензокарбазолы	27	267	351	6	4,7
	29	307	405	7	3,5
$C_nH_{2n-2}NO_2$ (кислоты)					
Индолкарбоновые кислоты	13	201	313	8	6,0
	15	241	339	7	4,9
Карбазолкарбоновые кислоты	17	211	309	7	4,3
	19	251	363	8	6,3
	21	291	403	8	1,8
Бензокарбазолкарбоновые кислоты	23	261	373	8	5,0
$C_nH_{2n-2}NS$					
Тиофенокарбазолы	23	303	415	8	0,9
Бензотиофенокарбазолы	25	273	399	9	3,0
	27	313	425	8	3,7
$C_nH_{2n-2}NO$					
Бензохинолоны	17	195	321	9	3,3
	19	235	361	9	5,9
	21	275	345	5	6,8
Дибензохинолоны	23	245	343	7	4,3
	25	285	369	6	4,5
	27	325	423	7	0,9
Трибензохинолоны	29	295	407	8	1,6

Таким образом, неэкстрагируемые азоторганические соединения песчаника представлены сильными и слабыми основаниями, и нейтральными веществами. Большая часть нейтральных и сильноосновных компонентов является составной частью высокомолекулярных структур, состав которых не был установлен. Среди идентифицированных соединений

преобладают слабые основания, представленные гетероциклическими амидами типа пиридонов и их гидрированных аналогов, азотсодержащими кислотами и тиахинолонами. Максимально содержание алкилпроизводных дибензохинолонов и мононафтенпроизводных дибензоомологов кислот и тиахинолонов. В составе нейтральных АС установлены соединения ряда карбазола, карбазолкарбоновых кислот и тиофенокарбазолов. Преобладают бензокарбазолы, карбазолкарбоновые кислоты, бензотиофенокарбазолы. Среди первых доминируют динафтеномологи, среди вторых и третьих – мононафтеномологи. В распределении всех установленных типов неэкстрагируемых веществ преобладают соединения, в алифатических цепях которых содержится от 5 до 10 атомов углерода.

Сравнение полученных результатов с опубликованными данными по нефтяным образцам [3, 6] позволяет констатировать, что азоторганические соединения исследуемого песчаника претерпели глубокое преобразование на стадиях диагенеза и катагенеза и представляют собой набор компонентов, типичный для нефтей. Следовательно, исследуемый песчаник можно рассматривать в качестве источника углеводородного сырья.

Выводы

1. В составе азоторганических соединений нафтидоносного песчаника Буур-Оленекской площади Восточно-Сибирской платформы присутствуют сильные и слабые основания и нейтральные вещества. Большую их часть составляют высокомолекулярные компоненты.
2. Сильные основания представлены азааренами, соединениями тиофенохинолинового ряда и хинолинкарбоновых кислот. Среди слабых оснований установлены гетероциклические амиды типа пиридонов и их гидрированные аналоги, азотсодержащие кислоты и тиахинолоны. В составе нейтральных азотистых компонентов идентифицированы соединения ряда карбазола, карбазолкарбоновых кислот и тиофенокарбазолов.
3. Структурные фрагменты молекул экстрагируемых соединений отличаются от неэкстрагируемых степенью алкильного и нафтенного замещения ароматического ядра. Для экстрагируемых компонентов максимум в распределении этих соединений приходится на алкилпроизводные бензохинолина, тиофенохинолина, хинолин- и бензохинолинкарбоновых кислот, бензохинолонов, бензотиахинолонов. Неэкстрагируемые соединения характеризуются повышенным содержанием алкилдибензохинолонов, мононафтенпроизводных дибензохинолинкарбоновых и карбазолкарбоновых кислот, дибензотиахинолонов и бензотиофенокарбазолов, а так же динафтенпроизводных бензокарбазола. В алифатических цепях преобладающих структур содержится от 5 до 10 атомов углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А. Азотистые основания в нефтях и липидах современных осадков // Известия вузов. Сер. Нефть и газ. – 2008. – № 2. – С. 81–86.
2. Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А. Гетероорганические соединения гидролизированных липидов и керогена современных осадков // Известия вузов. Сер. Нефть и газ. – 2008. – № 3. – С. 72–79.
3. Яновская С.С., Сагаченко Т.А., Шикалин А.В., Серебренникова О.В. Азот в рассеянном органическом веществе и нефтях верхней юры Западной Сибири // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 1. – С. 40–46.
4. Конторович А.Э., Евтушенко В.М., Ивлев Н.Ф., Ларичев А.И. Литология и геохимия нефтегазоносных толщ Сибирской платформы. – М.: Наука, 1981. – 227 с.
5. Maowen Li., Huanxin Yao., Stasiuk L.D., Fowler M.G., Larter S.R. Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distributions in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada // Org. Geochem. – 1997. – V. 26. – № 11–12. – P. 731–744.
6. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сергун В.П., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Распределение и состав гетероорганических соединений в нефтях из верхнеюрских отложений Западной Сибири // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 4. – С. 243–251.
7. Туров Ю.П., Сагаченко Т.А., Унгер Ф.Г. Возможности количественного масс-спектрометрического анализа многокомпонентных смесей при прямом вводе образца в камеру ионизации // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43. – № 8. – С. 1406–1409.
8. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. – М.: Химия, 1983. – 243 с.
9. Антипенко В.Р., Ершова О.А., Лукьянов В.И., Герасимова Н.Н. Распределение гетероатомных компонентов в дисперсной системе нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – Вып. 6. – С. 27–33.
10. Jewell D.M. The role of nonhydrocarbons in the analysis virgin and biodegraded petroleum // Petroleum in the marine environment. Adv. in Chem. – N.Y., 1980. – Ser. 185. – P. 219–232.

Поступила 19.02.2009 г.

УДК 541.182+665.6

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ ОСТАТОЧНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

В.Р. Антипенко, О.А. Ершова

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: avr@ipc.tsc.ru

С использованием предложенного авторами подхода, предусматривающего сопоставление результатов взаимодействия нефтяных остатков при 20 и 197 °С с раствором хлорного железа в этиленгликоле, получены сравнительные данные о влиянии термообработки на реакционную способность компонентов мазутов и гудронов нефтей различных типов. Выявлена ее прямая связь с отношением содержания в нефтяных остатках смол и асфальтенов. Для мазутов, имеющих близкое значение отношения смолы/асфальтены, эффект термообработки выше у остатка битуминозной нефти с более высоким содержанием гетероатомов, смол, свободных стабильных радикалов и хелатов четырехвалентного ванадия. В случае гудронов с температурой выкипания более 410 и 480 °С он, наоборот, выше для остаточных фракций нефтей средней плотности несмотря на более низкое содержание в них перечисленных компонентов.

Ключевые слова:

Битуминозные нефти, нефти средней плотности, мазуты, гудроны, реакционная способность компонентов, термообработка, влияние

Введение

Коллоидно-дисперсная природа нефтей и их остаточных фракций в настоящее время не вызывает сомнений [1–4]. Одним из важнейших факторов влияния внешних условий на структурную организацию нефтяных дисперсных систем (НДС), состояние и реакционную способность компонентов дисперсионной среды и дисперсной фазы является температура. Приток в НДС дополнительной энергии при нагревании будет приводить к преобразованию НДС за счет следующих процессов: 1) размывание сольватных оболочек сложных структурных единиц (ССЕ), то есть частичный переход входящих в них компонентов в дисперсионную среду [1–4]; 2) изменение парамагнетизма НДС за счет генерации в ней дополнительного ко-

личества свободных стабильных радикалов (ССР), бирадикалов, а также за счет процессов рекомбинации и/или ассоциации радикалов и других парамагнитных центров (ПМЦ) [1–4].

Перечисленные процессы будут приводить к изменению реакционной способности компонентов НДС за счет изменения их природы (нейтральная молекула ↔ радикал), а также снижения влияния стерических и диффузионных факторов. Информация об изменении состояния и реакционной способности компонентов мазутов и гудронов нефтей различного типа при их нагревании могла бы иметь значение для выбора вариантов и режимов облагораживания остаточных нефтяных фракций. Для оценки эффекта преобразования НДС, обусловленного их термообработкой, нами в работе